

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-313430

(43)公開日 平成8年 (1996) 11月29日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/27			G 0 1 N 21/27	C
G 0 1 D 5/26			G 0 1 D 5/26	
G 0 2 F 1/03	5 0 1		G 0 2 F 1/03	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-120037

(22)出願日 平成7年 (1995) 5月18日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 竹中 久貴

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 二三男

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 丸野 透

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外 1 名)

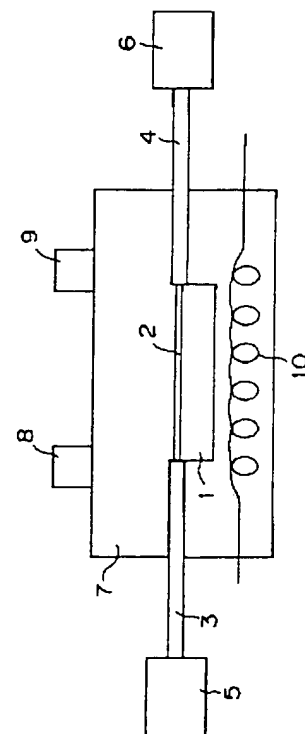
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスセンサ

(57)【要約】

【目的】 反復使用に耐える光導波路利用ガスセンサを提供する。

【構成】 光導波路をガス検出手段として用いるガスセンサにおいて、光導波路は、リッジ型または薄膜型のフッ素化ポリイミドからなるフッ素化ポリイミド光導波路であることを特徴とする。さらに、フッ素化ポリイミド光導波路の少なくとも一端部に、光導入または光取り出しのための光ファイバが設けられる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光導波路をガス検出手段として用いるガスセンサにおいて、

前記光導波路は、フッ素化ポリイミドからなるフッ素化ポリイミド光導波路であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】 請求項 1 記載のガスセンサにおいて、前記フッ素化ポリイミド光導波路はリッジ型であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のガスセンサにおいて、

前記フッ素化ポリイミド光導波路の少なくとも一端部に、光導入または光取り出しのための光ファイバが設けられたことを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は反復使用に耐えるガスセンサ、特に光導波路をガス検出手段として用いるガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリスチレンなどの高分子材料や石英からなる光導波路中に光を通し、その光の強度変化を検出することで光導波路表面に吸着した色素やガスなどの吸着量を高感度に検出することが試みられている

〔伊藤公紀：機能材料 Vol. 14 15 (1994)〕。これは、光導波路に光を進行定在波として閉じ込め伝搬させることにより、伝搬光の強度変化を生み出し、これを観測することで色素などに吸着するガス量を検出することによりガス濃度を測定する。つまり、光導波路から一部沁み出すエバネッセント波と光導波路表面に吸着した分子との相互作用による導波光の変化を観測して、光導波路表面の吸着物の量を検出するわけである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の方法においては一度吸着したガスを除去するために 300℃以上の加熱が必要にもかかわらず、従来のポリスチレン等では高温加熱を行うと光導波路の損傷が大きいため反復使用も困難という問題点があった。したがって、本発明は上記問題点を解決し、反復使用に耐える光導波路利用ガスセンサを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明にもとづくガスセンサは、光導波路をガス検出手段として用いるガスセンサにおいて、光導波路は、フッ素化ポリイミドからなるフッ素化ポリイミド光導波路であることを特徴とする。

【0005】好ましくは、フッ素化ポリイミド光導波路はリッジ型である。

【0006】好ましくは、フッ素化ポリイミド光導波路

の少なくとも一端部に、光導入または光取り出しのための光ファイバが設けられている。

【0007】

【作用】本発明にもとづくガスセンサは、光導波路をガス検出手段として用いる。この光導波路は、フッ素化ポリイミドからなるフッ素化ポリイミド光導波路である。一般に、ポリイミドは以下の特性を有している。それは分子内に強く分極した部位を持ち、耐熱性に優れ、かつ屈折率が大いという点である。このため、ポリイミドを光導波路として使用した場合、ポリイミドの極性により、ガラスや石英のみならず通常の高分子に比べガスが吸着し易くなるので、高感度でガスを検出できる。また、耐熱性に優れているので加熱等の操作によるガスの脱着が容易に行えるため、繰り返し使用の時間が短縮できることになる。しかし、フッ素を含まない従来のポリイミドは極めて高い吸湿性を示すという欠点があった。そのため、通常的环境下では水分の吸着により光透過率が大きく変化し、ガスセンサとして用いることができなかった。本発明者は、フッ素をその分子構造の一部として含有するポリイミド、すなわちフッ素化ポリイミドは吸湿率が極めて低く、通常的环境下では湿度吸収による光透過率の変化が生じないことを発見し、ガスセンサとしての有効性を見出した。つまりフッ素化ポリイミドはポリイミドのもつ有効な特性を損なわない上、湿度吸収の影響のない優れた特性を有することになる。具体的にはフッ素化ポリイミドを光導波路として使用した場合、極性によりガスが吸着し易くなり、かつ、通常的环境下で湿度吸収による光透過率の変化が生じないため、高感度でガスを検出でき、さらに、耐熱性に優れているので加熱等の操作によるガスの脱着が容易に行えるため繰り返し使用の時間が短縮できるという利点を有することになる。

【0008】本発明のガスセンサが使用できるガス種としては、フッ素化ポリイミドが吸着するすべてのガスである。例えば、 SO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 NH_3 、 HCl 、 H_2S 、 CO_2 、 CO などが挙げられる。

【0009】

【実施例】以下にその実施例を示す。

【0010】図 1 は、本発明にもとづくガスセンサに適用可能な薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路の構成を示す断面図、図 2 は本発明にもとづくガスセンサに適用可能なリッジ型フッ素化ポリイミド光導波路の構成を示す断面図である。図中、参照符号 1 は光導波路基板、2 は薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路、11 はリッジ型フッ素化ポリイミド光導波路である。光導波路の構造としてはポリイミドの平面方向の幅が広い薄膜型（図 1）であっても、断面が矩形で光の透過する方向が長いリッジ型（図 2）であっても反復使用に耐えられるガスセンサとなる。

【0011】本発明のフッ素化ポリイミドとしては、例

えば以下に示すテトラカルボン酸またはその誘導体とジアミンのいずれかがフッ素原子を含有する組み合わせを用いることにより製造することができ、ポリイミド単体、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物およびこれらに必要に応じて添加材等を添加したものなどがある。

【0012】テトラカルボン酸ならびにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸の例を挙げる。(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピロメリット酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、2, 2-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチ

ル)ビフェニル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニルなどである。

【0013】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプ

タン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラキス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4 - ビス (p-アミノフェニル) ベンゼン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) - 4, 4' - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4' - ジアミノ-p-クオターフェニル、4, 4' - ビス (p-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2-ビス {4- (p-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、4, 4' - ビス (3-アミノフェノキシフェニル) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (2-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4' - ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4' - ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ } ビフェニル、ビス [{ (トリフルオロメチル) アミノイフェノキシ } フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス {2- [(アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロイソプロピル} ベンゼン、ビス (2, 3, 5, 6) - テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル、ビス (2, 3, 5, 6) - テトラフルオロ-4-アミノフェニル) スルフィド、1, 3-ビス (3-マミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス (3-アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン、ビス (4-アミノフェニル) ジエチルシラン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4' - ビス (テトラフルオロアミノフェノキシ) オクタフルオロビフェニル等が使用可能である。

【0014】以下、本発明にもとづくガスセンサの具体的実施例を説明する。

【0015】＜実施例1＞三角フラスコに2，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g（0.2mol）と2，2-ビス（トリフルオロメチル）-4，4'-ジアミノビフェニル64.0g（0.2mol）およびN，N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度約15wt%のポリアミド酸を得た。このポリアミド酸溶液を基板のシリコンウェハ上にスピンコートした後、オーブン中で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ6μmのフッ素化ポリイミドフィルムを得た。次いで、フィルムを基板につけたままダイシング・ソーで切断し、厚み6μm、幅1cm、長さ3cmのフッ素化ポリイミド製の薄膜型光導波路2（図1参照）をシリコン基板1上に形成した。このようにして作製したセンサを、図3に示すような装置にセットした。

20 【0016】図3は、本実施例にもとづく薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路利用のガスセンサ構造の概略的構成を説明するための模式的断面図である。図中、参照符号1は光導波路基板、2は薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路、3は光導入用光ファイバ、4は光検出用光ファイバ、5は光源、6は光検出器、7はガス雰囲気気保持用ボックス、8はガス導入口、9はガス排出口、および10はヒータである。

【0017】上記構成からなるガスセンサを検出すべき
SO₂ 雰囲気を保ったボックス 7 中におき、光導波路 2
30 に接続した光ファイバ 3 を通じて He-Ne レーザ光を
入光し、光検出用光ファイバ 4 の出力側には PIN フォ
トダイオードからなる光検出器 6 を配置して出力光量を
検出した（図 3 参照）。

【0018】あらかじめ作製してある検量線から SO_2 濃度を求めたところ 4 ~ 約 2500 ppm の SO_2 濃度範囲で誤差 $\pm 5\%$ の測定が可能であることが確認された。また、約 500 ppm の SO_2 濃度中で SO_2 を検出後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を 300℃ で 2 分間加熱し、加熱停止後 10 分間放置することで光導波路に吸着した SO_2 を除去後、再測定を行ったところ 480 ppm と再現性の良い値が得られた。

【0019】＜実施例2＞実施例1と同様、三角フラスコに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g(0.2mol)と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)およびN, N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度約15wt%のポリアミド酸を得た。このポリアミド酸

溶液を基板のシリコンウェハ上にスピンコートした後、オープン中で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ6μmのフッ素化ポリイミドフィルムを得た。次いで、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチングによりフッ素化ポリイミドフィルムを加工し、フッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11(図2)をシリコン基板1上に形成する。光導波路の構造は厚みを6μm、幅6μm、長さ3cmとした。このようにして作製したセンサを検出すべきSO₂ 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じてHe-Neレーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からSO₂ 濃度を求めたところ3~約2900ppmのSO₂ 濃度範囲で誤差±4%の測定が可能であることが確認された。

【0020】また、約500ppmのSO₂ 濃度中でSO₂ を検出後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したSO₂ を除去後、再測定を行ったところ490ppmと再現性の良い値が得られた。

【0021】<実施例3>実施例2と同一のセンサを作製し、実施例1と同様に使用して、O₃ 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じてHe-Neレーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からO₃ 濃度を求めたところ3~約1500ppmのO₃ 濃度範囲で誤差±6%の測定が可能であることが確認され、オゾン濃度検出にも効果のあることが認められた。O₃ の確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したO₃ を除去後、再測定を行ったところO₃ 吸着前と同様の値が得られた。

【0022】<実施例4>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11を形成したセンサを用い、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきNO₂ 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じてHe-Neレーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からNO₂ 濃度を求めたところ5~約2800ppmのNO₂ 濃度範囲で誤差±5%の測定が可能であることが確認された。NO₂ の確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したNO₂ を除去後、再測定を行ったところNO₂ 吸着前と同様の値が得られた。

【0023】<実施例5>実施例2と同様にフッ素化ポ

リイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを形成し、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきNO 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じてHe-Neレーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からNO濃度を求めたところ4~約2000ppmのNO濃度範囲で誤差±5%の測定が可能であることが確認された。NOの確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したNOを除去後、再測定を行ったところNO吸着前と同様の値が得られた。

【0024】<実施例6>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを形成し、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきSO₂ 雰囲気を保ったボックス中におき、光導波路に接続した光ファイバを通じて波長0.85μmの半導体レーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からSO₂ 濃度を求めたところ2~約1500ppmのSO₂ 濃度範囲で誤差±3%の測定が可能であることが確認された。SO₂ の確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したSO₂ を除去後、再測定を行ったところSO₂ 吸着前と同様の値が得られた。

【0025】<実施例7>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを用い、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきCl₂ 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じて波長0.85μmの半導体レーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からCl₂ 濃度を求めたところ9~約750ppmのCl₂ 濃度範囲で誤差±4%の測定が可能であることが確認された。Cl₂ の確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したCl₂ を除去後、再測定を行ったところCl₂ 吸着前と同様の値が得られた。

【0026】<実施例8>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを用い、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきNH₃ 雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じて波長0.85μmの半導体レーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からNH₃ 濃度を求めたところ8~約950ppmのNH₃ 濃度範囲で誤差±5%の測定が可能であることが確認された。NH₃ の確認後、直ちに光導波路の周囲に設置

したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したNH₃を除去後、再測定を行ったところNH₃吸着前と同様の値が得られた。

【0027】<実施例9>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを用い、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきHCl雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じて波長0.85μmの半導体レーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からHCl濃度を求めたところ7〜約2200ppmのHCl濃度範囲で誤差±5%の測定が可能であることが確認された。HClの確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したHClを除去後、再測定を行ったところHCl吸着前と同様の値が得られた。

【0028】<実施例10>実施例2と同様にフッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路11をもつセンサを用い、実施例1と同様に作製したセンサを検出すべきH₂S雰囲気を保ったボックス中におき光導波路に接続した光ファイバを通じて波長1.3μmの半導体レーザ光を入光し、出力側にはPINフォトダイオードを配置して出力光量を検出し、あらかじめ作製してある検量線からH₂S濃度を求めたところ4〜約800ppmのH₂S濃度範囲で誤差±5%の測定が可能であることが確認された。H₂Sの確認後、直ちに光導波路の周囲に設置したヒータで光導波路を300℃で2分間加熱し、加熱停止後10分間放置することで光導波路に吸着したH₂Sを除去後、再測定を行ったところH₂S吸着前と同様の値が得られた。

【0029】<実施例11>実施例1と同様、三角フラスコに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g(0.2mol)と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)およびN, N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度約15wt%のポリアミド酸を得た。このポリアミド酸溶液を基板のシリコンウェハ上にスピンコートした後、オーブン中で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ6μmのフッ素化ポリイミドフィルムを得た。次いで、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチングによりフッ素化ポリイミドフィルムを加工し、フッ素化ポリイミド性のリッジ光導波路11を形成する。光導波路の構造は厚みを6μm、幅6μm、長さ3cmとした。このリッジ光導波路11の片側の断面にAl膜を蒸着した。このようにして作製したセンサを検出すべき

SO₂ 雰囲気を保ったボックス中におき、光導波路のAl膜を蒸着を行っていない断面にY分岐カップラをもつ光ファイバを接続し、このファイバを通じてHe-Neレーザ光5を入光し、Al膜で反射してきた光をY分岐カップラで分離し、反射光をPINフォトダイオード6に出力する。この出力光の光量をPINフォトダイオードで検出し、あらかじめ作製してある検量線からSO₂濃度を求めたところ2〜約2500ppmのSO₂濃度範囲で誤差±3%の測定が可能であった。これより反射型にすることによって検出下限値を下げる事ができた。図4はそのようにして作製されたセンサおよび測定装置の構造を示す。図中、参照符号1は光導波路基板、2はフッ素化ポリイミド光導波路、3は光導入用光ファイバ、4は光検出用光ファイバ、5は光源、6は光検出器、12は光導入・検出用光ファイバ、13はカップラ、および14はAl蒸着膜である。この測定装置の構造においてY分岐カップラをもつ光ファイバに代えてキューブ型カップラを用いても同じ検出感度、同じ耐熱性が得られた。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、従来のポリスチレンなどの高分子やガラスや石英などの光導波路と異なり光導波路表面へのガス吸着量が多くなるうえ、通常のポリイミドと異なり光導波路表面への水分吸着がほとんどないので吸湿による感度低下の悪影響が無いためガス濃度を高感度で検出できるのみならず、耐熱性に優れた光導波路であるのでヒータによる高温加熱ガス除去が可能となって短時間での繰り返し測定ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路部の概略的構成を説明するための模式的断面図である。

【図2】本発明によるリッジ型フッ素化ポリイミド光導波路部の概略的構成を説明するための模式的断面図である。

【図3】本発明による薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路利用ガスセンサの概略的構成を説明するための模式的断面図である。

【図4】本発明によるフッ素化ポリイミド光導波路の片側に光導入および光取り出しのための光ファイバが結合されたガスセンサの概略的構成を説明するための模式的断面図である。

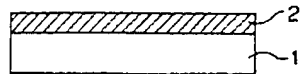
【符号の説明】

- 1 光導波路基板
- 2 フッ素化ポリイミド製の薄膜型光導波路(薄膜型フッ素化ポリイミド光導波路)
- 3 光導入用光ファイバ
- 4 光検出用光ファイバ
- 5 光源
- 6 光検出器

- 11
 7 ガス雰囲気保持用ボックス
 8 ガス導入口
 9 ガス排出口
 10 ヒータ
 11 フッ素化ポリイミド製のリッジ型光導波路（リッ

- 12
 ジ型フッ素化ポリイミド光導波路）
 12 光導入・検出用光ファイバ
 13 カップラ
 14 Al 蒸着膜

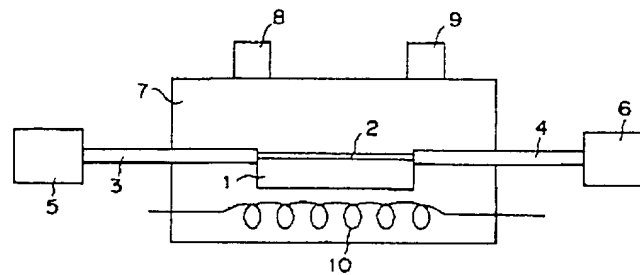
【図 1】



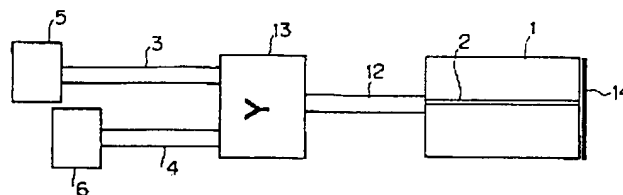
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 重邦
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
 本電信電話株式会社内

(72)発明者 池田 幸介
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日 40
 本電信電話株式会社内

(72)発明者 渡辺 正満
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
 本電信電話株式会社内

(72)発明者 林 孝好
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
 本電信電話株式会社内

(72)発明者 松元 史朗
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
 本電信電話株式会社内

(72)発明者 田中 融
 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
 本電信電話株式会社内